

## 明細書

## 難燃性ポリエステル系人工毛髪用繊維

## 技術分野

- 5      本発明は、ポリエステルに特定のリン含有難燃剤を溶融混練して得られる組成物から形成された難燃性ポリエステル系人工毛髪用繊維に関する。さらに詳しくは、難燃性、耐熱性、強伸度などの繊維物性を維持し、セット性、耐ドリップ性、透明性、耐失透性に優れた人工毛髪用繊維に関するものである。

## 背景技術

- 10      ポリエチレンテレフタレートまたはポリエチレンテレフタレートを主体とするポリエステルからなる繊維は、高融点、高弾性率で優れた耐熱性、耐薬品性を有していることから、カーテン、敷物、衣料、毛布、シーツ地、テーブルクロス、椅子張り地、壁装材、人工毛髪、自動車内装資材、屋外用補強材、安全ネットなどに広く使用されている。
- 15      かつら、ヘアーウィッグ、付け毛、ヘアーバンド、ドールヘアーなどの頭髮製品においては、従来、人毛や人工毛髪（モダクリル繊維、ポリ塩化ビニル繊維）などが使用されてきている。しかし、人毛の提供は困難になってきており、人工毛髪の重要性が高まってきている。

- 人工毛髪素材として、難燃性の特徴を生かしてモダクリル繊維が多く使用されてきているが、耐熱性の点では不十分である。
- 20

近年、耐熱性に優れたポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステルを主成分とする繊維を用いた人工毛髪が提案されるようになってきている。

しかしながら、ポリエチレンテレフタレートを代表とするポリエステルからの繊維は、可燃性素材であるため、耐燃性が不十分である。

- 25      従来、ポリエステル繊維の耐燃性を向上させようとする試みは種々なされており、たとえばリン原子を含有する難燃性モノマーを共重合させたポリエステルからの繊維にする方法や、ポリエステル繊維に難燃剤を含有させる方法などが知られている。

前者の難燃性モノマーを共重合させる方法としては、たとえば、リン原子が環員子となっていて熱安定性の良好なリン化合物を共重合させる方法（特公昭55-41610号公報）、また、カルボキシホスフィン酸を共重合させる方法（特公昭53-13479号公報）、ポリアリレートを含むポリエステルにリン化合物を配合または共重合させる方法（特開平11-124732号公報）などが提案されている。

前記難燃化技術を人工毛髪に適用したものとしては、たとえばリン化合物を共重合させたポリエステル繊維が提案されている（特開平3-27105号公報、特開平5-339805号公報）。

10      しかしながら、人工毛髪には高い耐燃性が要求されるため、これらの共重合ポリエステル繊維を人工毛髪に使用するには、その共重合量を多くしなければならず、その結果、ポリエステルの耐熱性が大幅に低下し、熔融紡糸が困難になったり、火炎が接近した場合、着火・燃焼はしないが、熔融・ドロップするという別の問題が発生する。また、前記リン系難燃剤を配合した場合、難燃性を発現する  
15      ためその添加量を多くする必要があることにも起因するべたつき感の増加に加え、得られたポリエステル繊維からなる人工毛髪に熱履歴や高湿の条件下において、失透という繊維の外観上の問題が発生しやすいという課題がある。

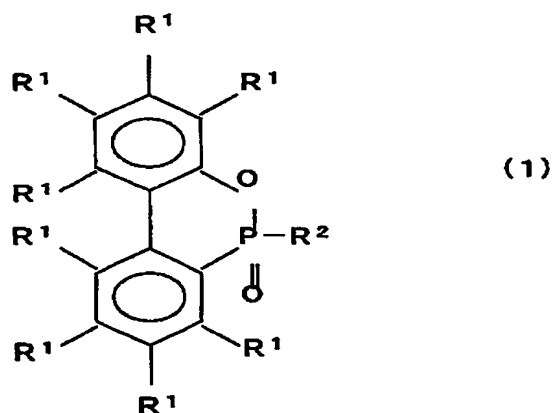
このように、従来のポリエステルの難燃性、耐熱性、強伸度などの繊維物性を維持し、セット性、耐ドロップ性、透明性、耐失透性に優れた人工毛髪は、  
20      いまだ得られていないのが実状である。

#### 発明の開示

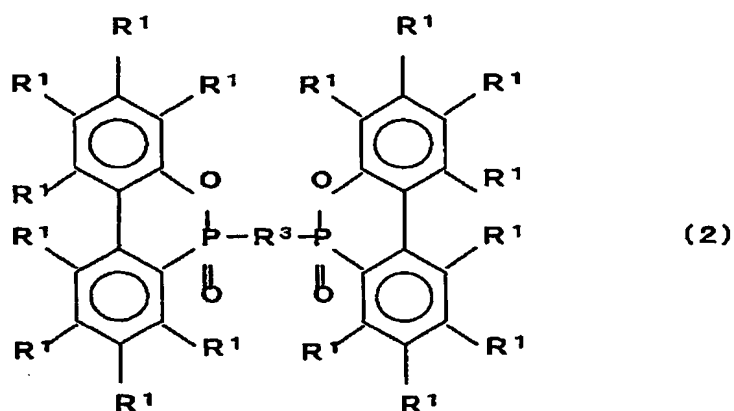
本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、ポリエステルの有機環状リン化合物および／またはリン酸エステルアミド化合物を熔融混練して得られる組成物を熔融紡糸することにより、通常のポリエステルの耐熱性、強伸度など繊維物性を維持し、難燃性、セット性、耐ドロップ性、透明性、耐失透性に優れた難燃性ポリエステル系人工毛髪用繊維が得られることを見出した。本発明において見出した、有機環状リン化合物および／またはリン酸エステルアミド化合物は従来使用されていた添加型リン系難燃剤に比較して、少量の添

加で十分な難燃性が得られることから、繊維物性を維持することができる。さらに、反応型リン系難燃剤と比較すると、ポリマー主鎖中にリン系難燃剤ユニットが導入されないため、耐熱性、耐ドリップ性を維持することができる。また、有機微粒子及び／又は無機微粒子を前記組成物に混合することにより、繊維物性の低下を招くことなく、繊維の艶をコントロールすることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

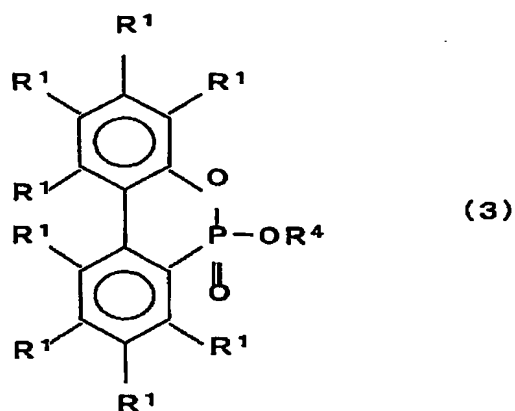
すなわち、本発明は、ポリアルキレンテレフタレートおよびポリアルキレンテレフタレートを主体とした共重合ポリエステル（A）100重量部に対し、有機環状リン化合物および／またはリン酸エステルアミド化合物（B）2～20重量部を熔融混練して得られる組成物から形成された難燃性ポリエステル系人工毛髪用繊維であり、好ましくは、（A）成分が、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレートよりなる群から選ばれた少なくとも1種のポリマーである上記難燃性ポリエステル系人工毛髪用繊維、（B）成分が、一般式（1）～（9）：



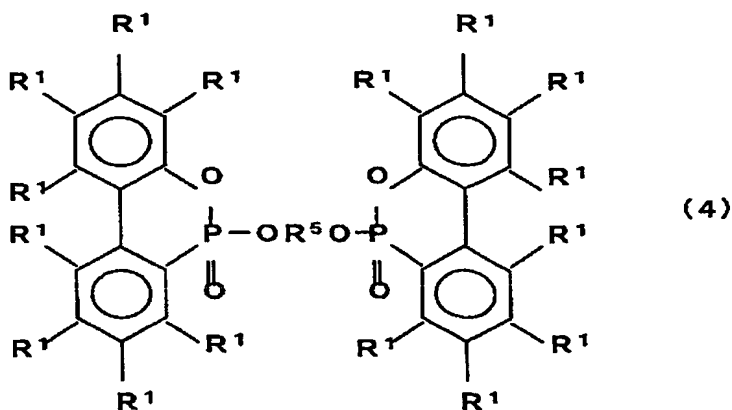
（式中、R<sub>1</sub>は水素原子、直鎖または分岐を有するアルキル基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよく、R<sub>2</sub>は水素原子、直鎖または分岐を有するアルキル基、直鎖または分岐を有するヒドロキシアルキル基、シクロアルキル基、置換または非置換のアリール基、置換または非置換のアラルキル基を示す）



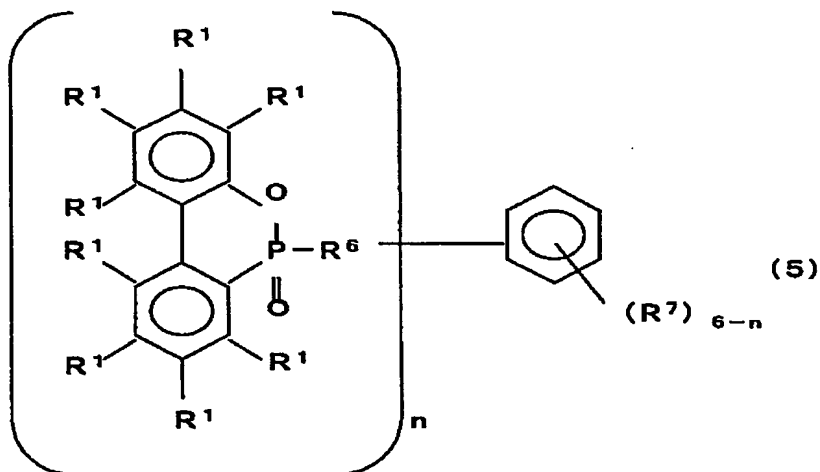
(式中、R<sup>1</sup>は水素原子、直鎖または分岐を有するアルキル基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよく、R<sup>3</sup>は2価の直鎖または分岐を有するアルキレン基、直鎖または分岐を有するヒドロキシアルキル基、シクロアルキレン基、主鎖中にエーテル酸素を有するアルキレン基、置換または非置換のアリール基、置換または非置換のアラルキル基、 $\alpha$ 、 $\alpha'$  -キシリレン基、置換 $\alpha$ 、 $\alpha'$  -キシリレン基、 $\alpha$ 、 $\alpha'$  -メタキシリレン基、置換 $\alpha$ 、 $\alpha'$  -キシリレン基を示す)



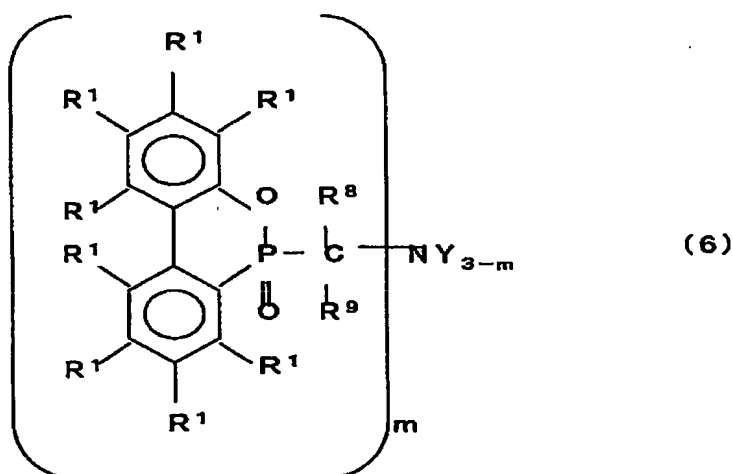
- 10 (式中、R<sup>1</sup>は水素原子、直鎖または分岐を有するアルキル基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよく、R<sup>4</sup>は水素原子、直鎖または分岐を有するアルキル基、シクロアルキル基、置換または非置換のアリール基、置換または非置換のアラルキル基を示す)



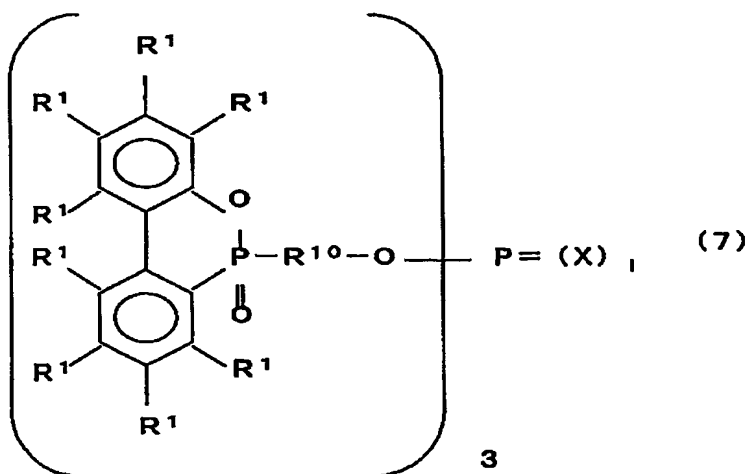
(式中、R<sup>1</sup>は水素原子、直鎖または分岐を有するアルキル基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよく、R<sup>5</sup>は2価の直鎖または分岐を有するアルキレン基、シクロアルキレン基、主鎖中にエーテル酸素を有するアルキレン基、置換または非置換のアリール基、置換または非置換のアラルキル基、 $\alpha$ 、 $\alpha'$  -キシリレン基、置換- $\alpha$ 、 $\alpha'$  -キシリレン基、 $\alpha$ 、 $\alpha'$  -メタキシリレン基、置換- $\alpha$ 、 $\alpha'$  -キシリレン基を示す)



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子、直鎖または分岐を有するアルキル基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよく、R<sup>6</sup>は2価の直鎖または分岐を有するアルキレン基、シクロアルキレン基、R<sup>7</sup>は水素原子、直鎖または分岐を有するアルキル基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよく、nは1～6を示す)

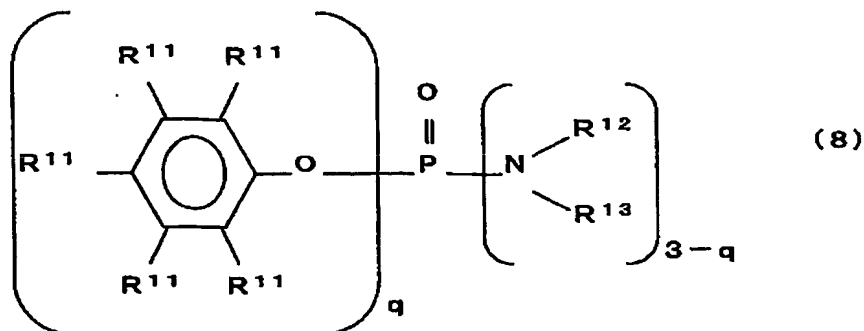


- (式中、R<sup>1</sup>は水素原子、直鎖または分岐を有するアルキル基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよく、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>は水素原子、直鎖または分岐を有するアルキル基、シクロアルキル基、Yは水素原子、直鎖または分岐を有するアルキル基、シクロアルキル基、置換または非置換のアリール基、置換または非置換のアラルキル基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよく、mは1～3を示す)
- 5

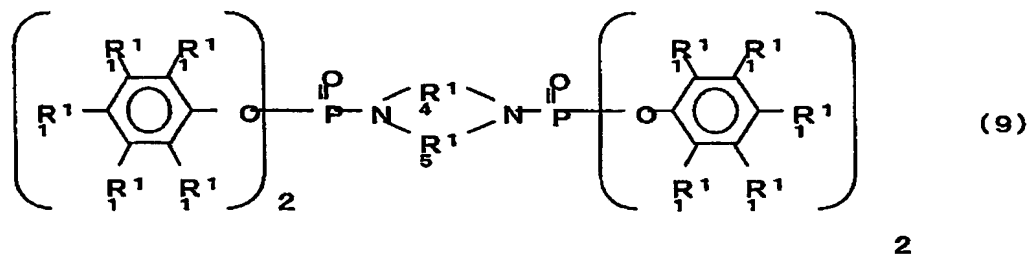


- (式中、R<sup>1</sup>は水素原子、直鎖または分岐を有するアルキル基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよく、R<sup>10</sup>は2価の直鎖または分岐を有するアルキレン基、直鎖または分岐を有するヒドロキシアルキル基、シクロアルキレン基、主鎖中にエーテル酸素を有するアルキレン基、置換または非置
- 10

換のアリール基、置換または非置換のアラルキル基、Xは酸素原子または硫黄原子、1は0または1を示す)



- (式中、R<sup>11</sup>は水素原子、直鎖または分岐を有するアルキル基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよく、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>は水素原子、直鎖または分岐を有するアルキル基、直鎖または分岐を有するヒドロキシアルキル基、シクロアルキル基、置換または非置換のアリール基、置換または非置換のアラルキル基、qは1または2を示す)



- (式中、R<sup>11</sup>は水素原子、直鎖または分岐を有するアルキル基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよく、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>は2価の直鎖または分岐を有するアルキレン基、直鎖または分岐を有するヒドロキシアルキル基、シクロアルキレン基、主鎖中にエーテル酸素を有するアルキレン基、置換または非置換のアリール基、置換または非置換のアラルキル基を示す)
- 15 で表わされる有機環状リン化合物および／またはリン酸エステルアミド化合物である上記難燃性ポリエステル系人工毛髪用繊維に関する。

さらには、(A)および(B)成分からなる組成物に、有機微粒子(C)および／または無機微粒子(D)を混合して、繊維表面に微細な突起を形成することを特徴とし、(C)成分が、ポリアリレート、ポリアミド、フッ素樹脂、シリコン

樹脂、架橋アクリル樹脂、架橋ポリスチレンよりなる群から選ばれた少なくとも1種であり、(D)成分が炭酸カルシウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、タルク、カオリン、モンモリロナイト、ベントナイト、マイカよりなる群から選ばれた少なくとも1種である上記難燃性ポリエステル系人工毛髪用繊維に関する。

また、上記難燃性ポリエステル系人工毛髪用繊維は非捲縮生糸状であり、原着されており、単繊維繊度が5～100 d t e xであることが好ましい。

#### 発明を実施するための最良の形態

- 10 本発明の難燃性ポリエステル系人工毛髪用繊維は、ポリアルキレンテレフタレートおよびポリアルキレンテレフタレートを主体とした共重合ポリエステルの1種以上からなるポリエステル(A)、有機環状リン化合物および／またはリン酸エステルアミド化合物(B)を熔融混練して得られる組成物を熔融紡糸した繊維である。
- 15 本発明に用いられるポリエステル(A)に含まれるポリアルキレンテレフタレートまたはポリアルキレンテレフタレートを主体とした共重合ポリエステルとしては、たとえばポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリアルキレンテレフタレートおよび／またはこれらのポリアルキレンテレフタレートを主体とし、少量の共重合成分を含有
- 20 する共重合ポリエステルがあげられる。

前記主成分とするとは、80モル%以上含有することをいう。

- 前記共重合成分としては、たとえばイソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、パラフェニレンジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン
- 25 酸、ドデカン二酸などの多価カルボン酸、それらの誘導体、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジヒドロキシエチルなどのスルホン酸塩を含むジカルボン酸、その誘導体、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、



ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、4-ヒドロキシ安息香酸、 $\epsilon$ -カプロラクトンなどがあげられる。

前記共重合ポリエステルは、通常、主体となるテレフタル酸および／またはその誘導体（たとえばテレフタル酸メチル）と、アルキレングリコールとの重合体に少量の共重合成分を含有させて反応させることにより製造するのが、安定性、操作の簡便性の点から好ましいが、主体となるテレフタル酸および／またはその誘導体（たとえばテレフタル酸メチル）と、アルキレングリコールとの混合物に、さらに少量の共重合成分であるモノマーまたはオリゴマー成分を含有させたものを重合させることにより製造してもよい。

前記共重合ポリエステルは、主体となるポリアルキレンテレフタレートの主鎖および／または側鎖に前記共重合成分が重縮合していればよく、共重合の仕方などには特別な限定はない。

前記ポリアルキレンテレフタレートを主体とした共重合ポリエステルの具体例としては、たとえばポリエチレンテレフタレートを主体とし、ビスフェノールAのエチレングリコールエーテルを共重合したポリエステル、1, 4-シクロヘキサンジメタノールを共重合したポリエステル、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジヒドロキシエチルを共重合したポリエステルなどがあげられる。

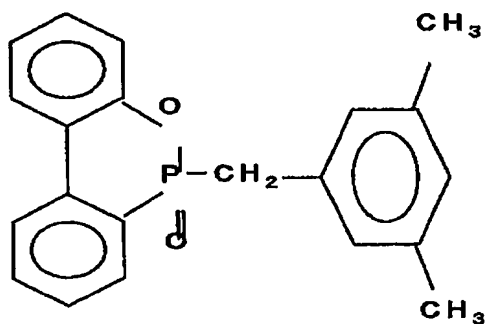
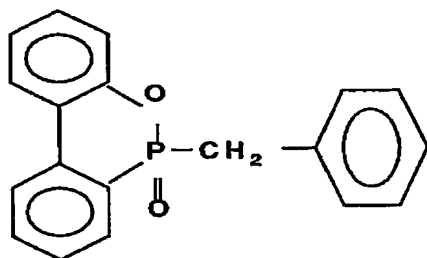
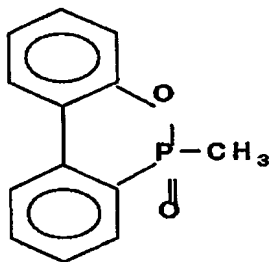
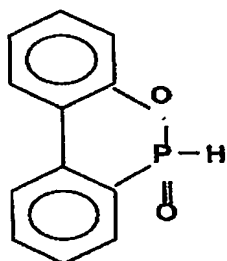
前記ポリアルキレンテレフタレートおよびその共重合ポリエステルは、1種で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのうちでは、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、共重合ポリエステル（ポリエチレンテレフタレートを主体とし、ビスフェノールAのエチレングリコールエーテルを共重合したポリエステル、1, 4-シクロヘキサンジメタノールを共重合したポリエステル、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジヒドロキシエチルを共重合したポリエステルなど）が好ましく、これらは2種以上混合したものも好ましい。

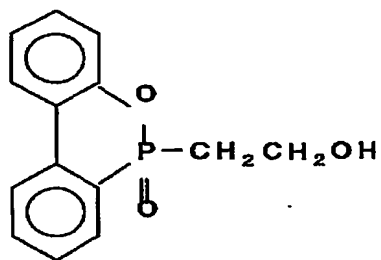
(A) 成分の固有粘度としては、0.5～1.4であるのが好ましく、さらには0.6～1.2であるのが好ましい。固有粘度が0.5未満の場合、得られる繊維の機械的強度が低下する傾向が生じ、1.4をこえると、分子量の増大に伴

い熔融粘度が高くなり、熔融紡糸が困難になったり、織度が不均一になる傾向が生じる。

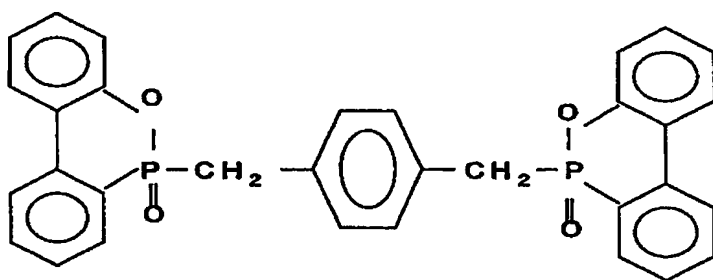
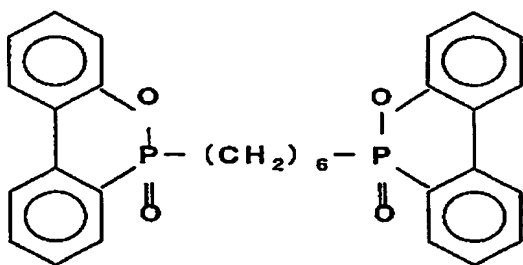
本発明に用いられる有機環状リン化合物および／またはリン酸エステルアミド化合物（B）は、一般式（1）～（9）で表される構造を有する化合物であり、

5 具体的には、たとえば、以下に示す化合物群、

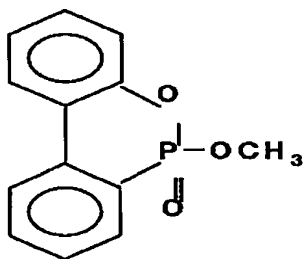


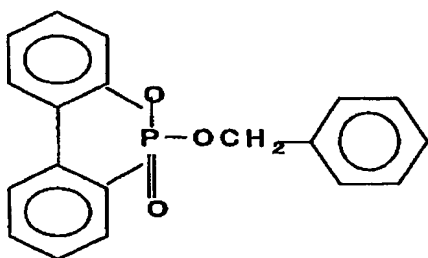


などの一般式（１）で表される化合物、

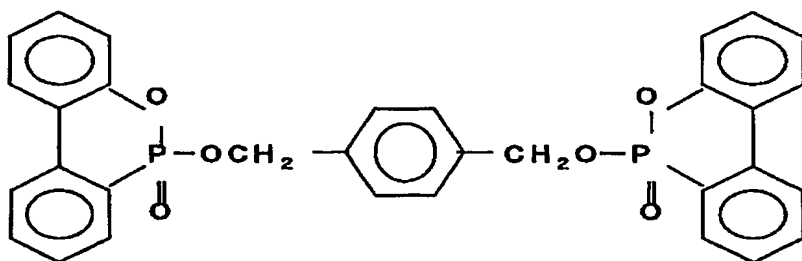
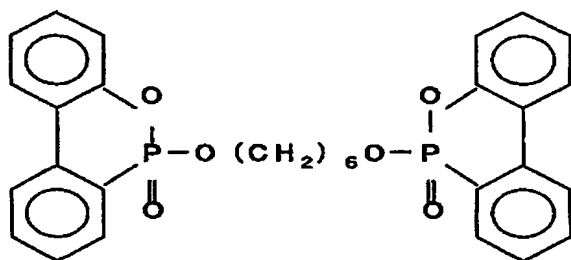


5    などの一般式（２）で表される化合物、

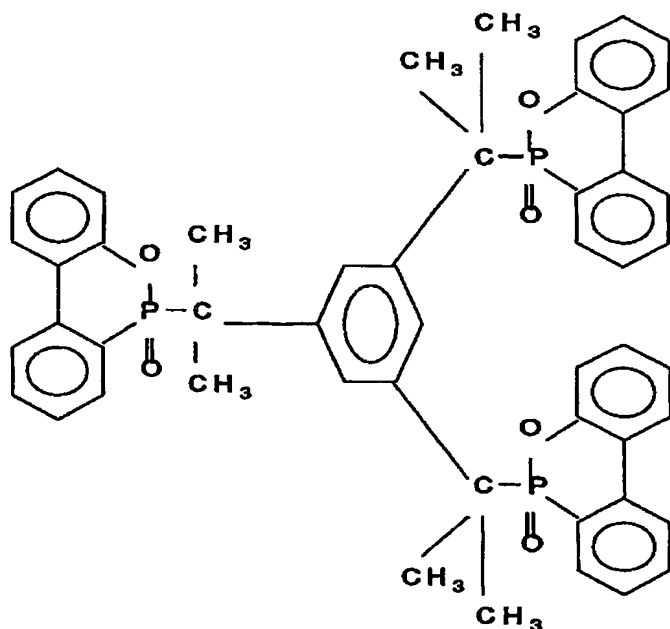




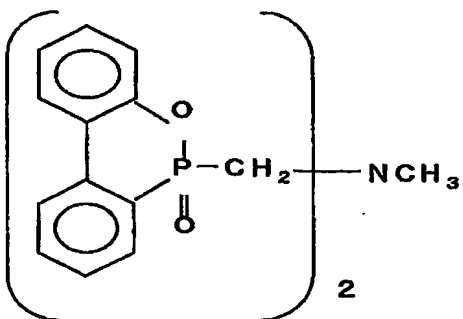
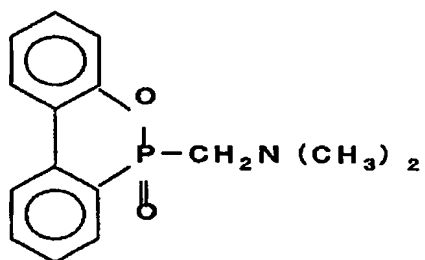
などの一般式（３）で表される化合物、

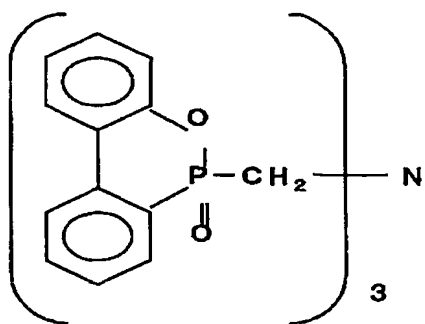


5    などの一般式（４）で表される化合物、

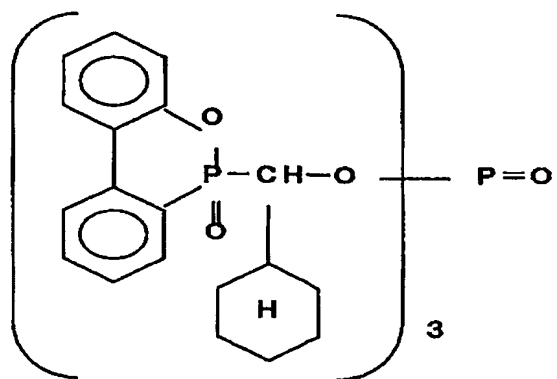
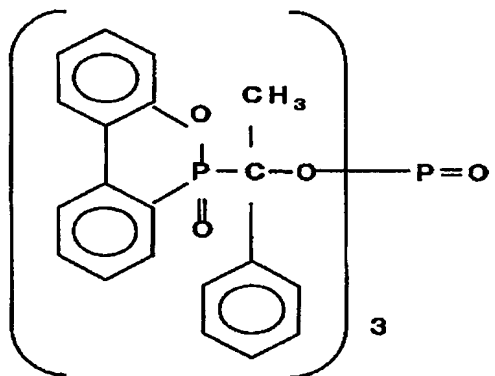
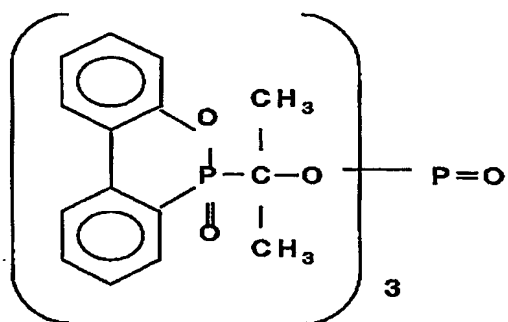


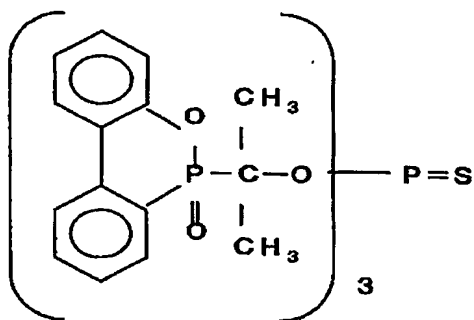
などの一般式 (5) で表される化合物、



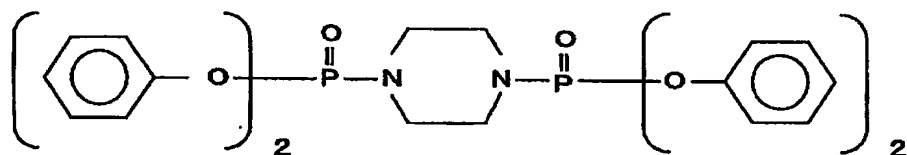


などの一般式（６）で表される化合物、





などの一般式（７）で表される化合物、ジフェニル（シクロヘキシルアミド）ホスフェート、ジフェニル（ジエチルアミド）ホスフェート、ジフェニル（モルホリド）ホスフェート、ジフェニル（オクチルアミド）ホスフェート、ジフェニル（ベンジルアミド）ホスフェート、ジフェニル（アリルアミド）ホスフェート、ジフェニル（アニリド）ホスフェート、（ジモルホリド）フェニルホスフェートなどの一般式（８）で表される化合物、



などの一般式（９）で表される化合物などが挙げられる。

- 10 上記（Ｂ）成分の使用量は、（Ａ）成分１００重量部に対し、２～２０重量部が好ましく、３～１８重量部がより好ましく、４～１６重量部がさらに好ましい。使用量が２重量部より少ないと難燃効果が得られ難くなり、２０重量部より多いと機械的特性、耐熱性、耐ドリップ性、耐失透性が損なわれる。

- 15 本発明の難燃性ポリエステル系人工毛髪用繊維は、有機微粒子（Ｃ）および／または無機微粒子（Ｄ）を混合して、繊維表面に微細な突起を形成し、繊維表面の光沢、つやを調整することができる。本発明で使用する有機環状リン化合物および／またはリン酸エステルアミド化合物（Ｂ）と上記（Ｃ）および／または（Ｄ）成分とを併用した場合、他のリン系難燃剤と併用した場合に比べて、自然な艶、光沢が得られる。

(C) 成分としては、主成分である (A) 成分および／または (B) 成分と相溶しないか、部分的に相溶しない構造を有する有機樹脂成分であれば使用することができ、たとえば、ポリアリレート、ポリアミド、フッ素樹脂、シリコン樹脂、架橋アクリル樹脂、架橋ポリスチレンなどが挙げられる。これらは1種で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(D) 成分としては、繊維の透明性、発色性への影響から、(A) および／または (B) 成分の屈折率に近い屈折率を有するものが好ましく、たとえば、炭酸カルシウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、タルク、カオリン、モンモリロナイト、ベントナイト、マイカなどが挙げられる。

- 10 本発明に使用する難燃性ポリエステル系組成物は、たとえば、(A) および (B) 成分と必要に応じ (C) 成分または (D) 成分を事前にドライブレンドした後、種々の一般的な混練機を用いて熔融混練することにより製造することができる。また、前記混練機の例としては、たとえば一軸押出機、二軸押出機、ロール、パンバリーミキサー、ニーダーなどがあげられる。これらのうちでは、二軸押出機
- 15 が、混練度の調整、操作の簡便性の点から好ましい。

本発明の難燃性ポリエステル系人工毛髪用繊維は、前記難燃性ポリエステル系組成物を通常の熔融紡糸法で熔融紡糸することにより製造することができる。

- すなわち、たとえば、押出機、ギアポンプ、口金などの温度を270～310℃とし、熔融紡糸し、紡出糸条を加熱筒を通過させたのち、ガラス転移点以下に冷却し、50～5000 m/分の速度で引き取ることにより紡出糸が得られる。また、紡出糸条を冷却用の水を入れた水槽で冷却し、繊度のコントロールを行なうことも可能である。加熱筒の温度や長さ、冷却風の温度や吹付量、冷却水槽の温度、冷却時間、引取速度は、吐出量および口金の孔数によって適宜調整することができる。

- 25 得られた未延伸糸は熱延伸されるが、延伸は未延伸糸を一旦巻き取ってから延伸する2工程法および巻き取ることなく連続して延伸する直接紡糸延伸法のいずれの方法によってもよい。熱延伸は、1段延伸法または2段以上の多段延伸法で行なわれる。熱延伸における加熱手段としては、加熱ローラ、ヒートプレート、



スチームジェット装置、温水槽などを使用することができ、これらを適宜併用することもできる。

本発明の難燃性ポリエステル系人工毛髪用繊維には、必要に応じて、(B)成分以外の難燃剤、耐熱剤、光安定剤、蛍光剤、酸化防止剤、静電防止剤、顔料、  
5 可塑剤、潤滑剤などの各種添加剤を含有させることができる。顔料を含有させることにより、原着繊維を得ることができる。

このようにして得られる本発明の難燃性ポリエステル系人工毛髪用繊維は、非捲縮生糸状の繊維であり、その繊維度は、通常、30～80 d t e x、さらには35～75 d t e xであるのが、人工毛髪用に適している。また、人工毛髪用繊維  
10 としては、160～200℃で美容熱器具（ヘアーアイロン）が使用できる耐熱性を有しており、着火しにくく、自己消火性を有していることが好ましい。

本発明の難燃性ポリエステル系繊維が原着されている場合、そのまま使用することができるが、原着されていない場合、通常の難燃性ポリエステル系繊維と同様の条件で染色することができる。

15 染色に使用される顔料、染料、助剤などとしては、耐候性および難燃性のよいものが好ましい。

本発明の難燃性ポリエステル系人工毛髪用繊維は、美容熱器具（ヘアーアイロン）を用いたカールセット性に優れ、カールの保持性にも優れる。また、繊維表面の凹凸により、適度に艶消されており、人工毛髪として使用することができる。  
20 さらに、繊維表面処理剤、柔軟剤などの油剤を使用し、触感、風合を付与して、より人毛に近づけることができる。

また、本発明の難燃性ポリエステル系人工毛髪用繊維は、モダアクリル繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ナイロン繊維など、他の人工毛髪素材と併用してもよいし、人毛と併用してもよい。

25 かつら、ヘアーウィッグ、付け毛などの頭髮製品に使用される人毛は、一般に、キューティクルの処理や脱色および染色されており、触感、くし通りを確保するために、シリコーン系の繊維表面処理剤、柔軟剤を使用しているため、未処理の人毛とは異なり易燃性であるが、本発明の難燃性ポリエステル系人工毛髪用繊維と人毛とを人毛混率60%以下で混合した場合、良好な難燃性を示す。

## 【実施例】

つぎに、本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、特性値の測定法は、以下のとおりである。

## 5 (強度および伸度)

インテスコ社製、INTESCO Model 201型を用いて、フィラメントの引張強伸度を測定する。長さ40mmのフィラメント1本を取り、フィラメントの両端10mmを、接着剤を糊付けした両面テープを貼り付けた台紙（薄紙）で挟み、一晚風乾させて、長さ20mmの試料を作製する。試験機に試料を  
10 装着し、温度24℃、湿度80%以下、荷重1/30gf×織度（デニール）、引張速度20mm/分で試験を行ない、強伸度を測定する。同じ条件で試験を10回繰り返し、平均値をフィラメントの強伸度とする。

## (難燃性)

織度約50dtexのフィラメントを150mmの長さに切り、0.7gを束  
15 ね、一方の端をクランプで挟んでスタンドに固定して垂直に垂らす。有効長120mmの固定したフィラメントに20mmの炎を3秒間接炎させ、燃焼させる。燃焼性は、残炎時間が0秒

(着火しない)を◎、3秒未満を○、3～10を△、10秒以上を×とし、また、耐ドリップ性は、消火するまでのドリップ数が0を◎、5以下を○、6～10を  
20 △、11以上を×として評価する。

## (光沢)

長さ30cm、総織度10万dtexのトウフィラメントを太陽光のもと、目視により評価する。

- ◎：人毛に等しいレベルに光沢が調整されている  
○：適度に光沢が調整されている  
△：若干光沢が多すぎる、または、若干光沢が少なすぎる  
×：光沢が多すぎる、または、光沢が少なすぎる

## (透明性)

長さ30cm、総繊度10万d t e xのトウフィラメントを太陽光のもと、目視により評価する。

○：透明感があり、色の深み（鮮やかさ）がある

△：若干不透明感（曇り）がある

5       ×：不透明感があり、色の深みがない

（耐失透性）

長さ10cm、総繊度10万d t e xのトウフィラメントをスチーム加工（120℃、相対湿度100%で1時間）した後に、室温で十分に乾燥する。スチーム加工前後の光沢、色相の変化を比較し、目視評価する。スチーム加工前後での変化が大きい程耐失透性が悪い。

◎：光沢、色相とも変化なし

○：光沢変化なし、色相若干変化あり

△：光沢、色相とも若干変化あり

15       ×：光沢、色相とも明確な変化あり

（カールセット性）

薮毛にしたフィラメントを32mmΦのパイプに巻きつけ、120℃、相対湿度100%で60分間のスチーム加工条件でカールセットし、室温で60分間エイジングしたのちに、カールしたフィラメントの一端を固定し釣り下げ、カールの状態を目視評価する。こ

れをカールの付きやすさの指標とし、長さが短く、形良くカールが付いているものが好ましい。

○：形良くカールが付いている

△：若干カールが伸びている

25       ×：カールが伸びて、形が崩れている。

（アイロンセット性）

ヘアーアイロンによるカールセットのしやすさ、カール形状の保持性の指標である。フィラメントを180℃に加熱したヘアーアイロンにかるく挟み、3回抜き予熱する。このときのフィラメント間の融着、櫛通り、フィラメントの縮れ、

糸切れを目視評価する。つぎに、予熱したフィラメントをヘアーアイロンに巻きつけ、10秒間保持し、アイロンを引き抜く。このときの抜きやすさ（ロッドアウト性）、抜いたときのカールの保持性を目視評価する。

実施例1～16

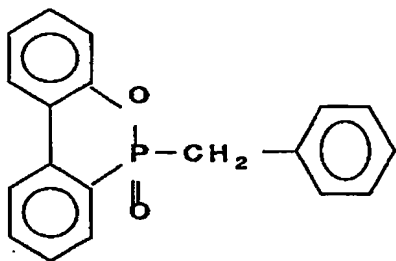
- 5 水分量100ppm以下に乾燥したポリエチレンテレフタレート、リン含有難燃剤、有機微粒子、無機微粒子からなる表1に示す比率の組成物に、着色用ポリエステルペレットPE SM 6100 BLACK（大日精化工業（株）製、カーボンブラック含有量30%、
- ポリエステルは（A）成分に含まれる）2部を添加してドライブレンドし、二軸
- 10 押出機に供給し、280℃で熔融混練し、ペレット化したのちに、水分量100ppm以下に乾燥させた。ついで、熔融紡糸機を用いて280℃でノズル径0.5mmの丸断面ノズル孔を
- 有する紡糸口金より熔融ポリマーを吐出し、口金下30mmの位置に設置した水温50℃の水浴中で冷却し、100m/分の速度で巻き取って未延伸糸を得た。
- 15 得られた未延伸糸を80℃の温水浴中で延伸を行ない、4倍延伸糸とし、200℃に加熱したヒートロール
- を用いて、100m/分の速度で巻き取り、熱処理を行ない、単繊維繊度が50dtex前後のポリエステル系繊維（マルチフィラメント）を得た。

【表 1】

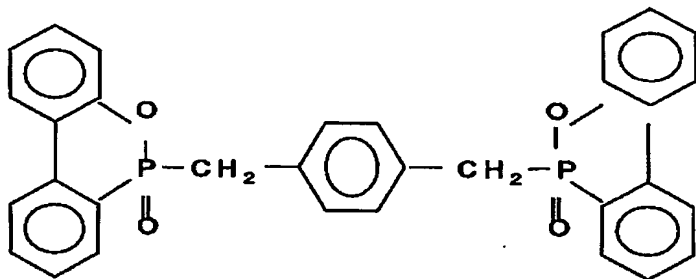
	実施例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ポリエチレンテレフタレート*1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
リン含有難燃剤 (1) *2	4	8	8	8								
リン含有難燃剤 (2) *3					6	10						
リン含有難燃剤 (3) *4							4	8				
リン含有難燃剤 (4) *5									6			
リン含有難燃剤 (5) *6										10		
リン含有難燃剤 (6) *7											8	
リン含有難燃剤 (7) *8												6
ポリアリレート*9			1	0.4						0.8		
タルク*10	1	0.8		0.8	0.8	0.6	1	0.8	1		0.8	1.0
シリカ*11	1	0.8			0.8	0.6	1	0.8	1		0.8	1.0

\* 1 : ベルペット E F G - 8 5 A、カネボウ合繊（株）製

\* 2 :

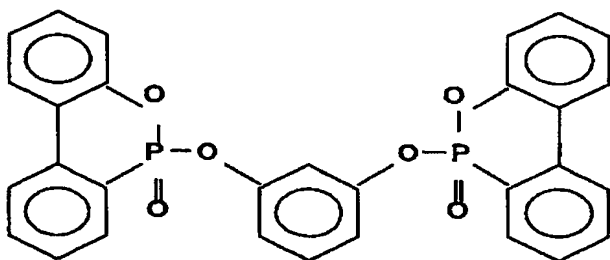


\* 3 :

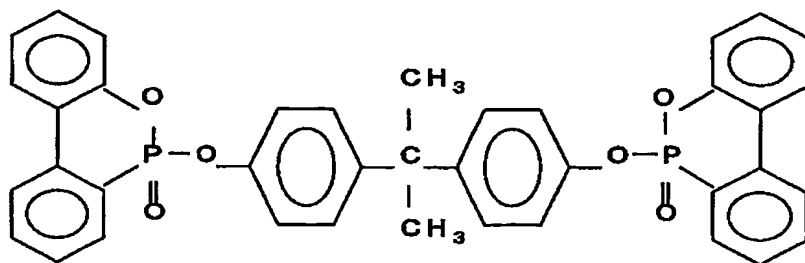


5

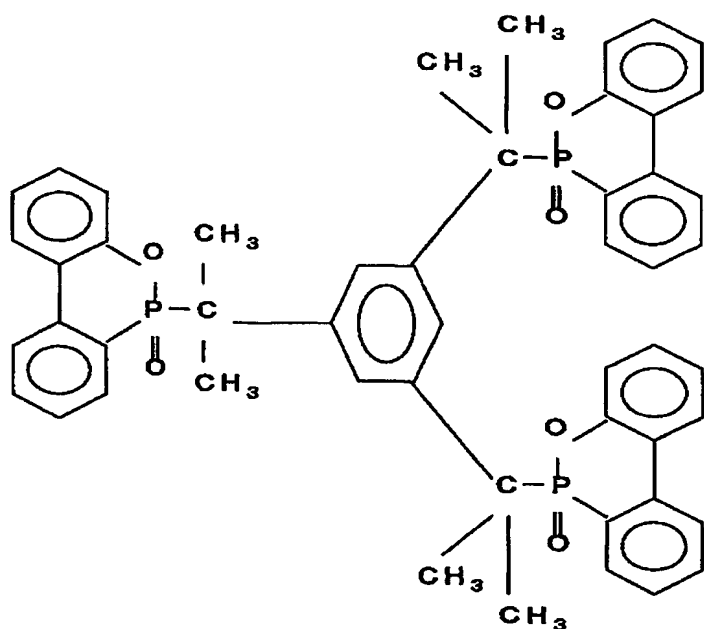
\* 4 :



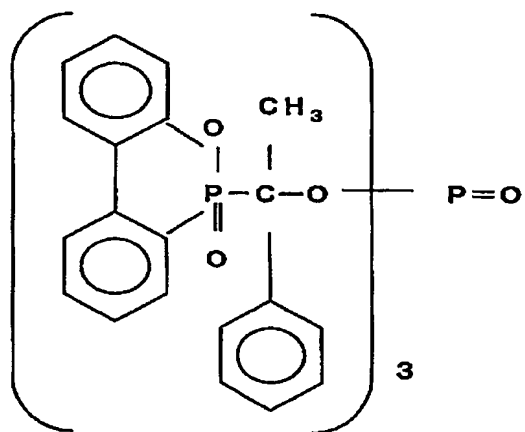
\* 5 :



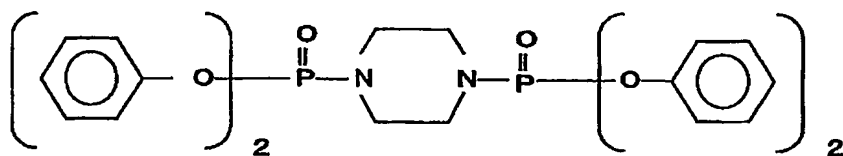
10 \* 6 :



\* 7 :



\* 8 :



5

\* 9 : U-ポリマー U-100、ユニチカ (株) 製

\* 10 : PKP-53、富士タルク (株) 製

\* 11 : イムシルA-8、UNIMIN社製

得られた繊維を用いて、強伸度、難燃性、光沢、透明性、耐失透性、コールドセット性、カール保持力、アイロンセット性を評価した結果を表2、表3に示す。

【表2】

		実施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
繊維 (d tex)		52	51	50	52	52	50	53	50	52	52
強度 (cN/d tex)		2.9	2.7	2.7	2.7	2.7	2.6	2.4	2.3	2.3	2.2
伸度 (%)		48	45	45	45	47	46	41	40	48	4.8
難燃性	燃焼性	○	◎	◎	◎	○	◎	○	◎	○	◎
	耐ドリップ性	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○
光沢		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
透明性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐失透性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
カールセット性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
アイロンセット (180℃)	融着	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	縮れ/糸切れ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	ロットアウト	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△
	セット性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○



【表3】

	実施例		比較例		
	11	12	1	2	3
繊維度 (d tex)	53	50	48	50	49
強度 (cN/d tex)	2.6	2.3	2.0	2.0	2.5
伸度 (%)	42	46	63	58	46
難燃性	◎	○	△	△	◎
耐ドリップ性	◎	○	×	×	○
光沢	○	○	△	△	×
透明性	○	○	△	△	○
耐失透性	○	○	△	△	△
カールセツト性	○	○	○	○	○
アイロンセツト (180℃)	○	○	×	×	○
融着	○	○	△	△	○
縮れ/糸切れ	○	○	×	×	△
ロッドアウト	○	○	○	○	○
セツト性	○	○	○	○	○

## 比較例1

水分量100ppm以下に乾燥したポリエチレンテレフタレート（ベルペット  
 5 EFG-85A、日本ユニペット（株）製）100重量部に対し、1，3-フェ  
 ニレンビス（ジキシレニルホスフェート）10重量部、酸化チタン1重量部、着  
 色用ポリエステルペレットPESM6100 BLACK（大日精化工業（株）  
 製、カーボンブラック含有量30%）2重量部を添加してドライブレンドし、ノ  
 ズル径0.5mmの丸断面ノズル孔を有する紡糸口金を用いて熔融ポリマーを吐  
 10 出し、口金下25cmの位置に設置した水温30℃の水浴中で冷却し、100m  
 /分の速度で巻き取って未延伸糸を得た。得られた未延伸糸を80℃の温水浴中  
 で延伸を行い、4倍延伸糸とし、200℃に加熱したヒートロールを用いて、1  
 00m/分の速度で巻き取り、熱処理を行い、単繊維繊維度が49d texのポリ  
 エステル系繊維（マルチフィラメント）を得た。

## 比較例 2

水分量 100 ppm 以下に乾燥したポリエチレンテレフタレート（ベルペット EFG-85A、日本ユニペット（株）製）100 重量部に対し、1, 3-フェニレンビス（ジキシレニルホスフェート）10 重量部、タルク（PKP-53、富士タルク（株）製）0.8 重量部、シリカ（イムシルA-8、UNIMIN 社製）0.8 重量部着色用ポリエステルペレット PESM6100 BLACK（大日精化工業（株）製、カーボンブラック含有量 30%）2 重量部を添加し、比較例 1 と同様にし、単繊維繊度が 50 d t e x のポリエステル系繊維（マルチフィラメント）を得た。

## 10 比較例 3

水分量 100 ppm 以下に乾燥したポリエチレンテレフタレート（ベルペット EFG-85A、日本ユニペット（株）製）100 重量部に対し、トリス（トリブロモネオペンチル）ホスフェート（CR-900、大八化学工業（株）製）10 重量部、着色用ポリエステルペレット PESM6100 BLACK（大日精化工業（株）製、カーボンブラック含有量 30%）2 重量部を添加し、比較例 1 と同様にし、単繊維繊度が 48 d t e x のポリエステル系繊維（マルチフィラメント）を得た。

水分量 100 ppm 以下に乾燥したポリエチレンテレフタレート（ベルペット EFG-85A、日本ユニペット（株）製）100 重量部に対し、トリス（トリブロモネオペンチル）ホスフェート（CR-900、大八化学工業（株）製）10 重量部、着色用ポリエステルペレット PESM6100 BLACK（大日精化工業（株）製、カーボンブラック含有量 30%）2 重量部を添加し、比較例 1 と同様にし、単繊維繊度が 48 d t e x のポリエステル系繊維（マルチフィラメント）を得た。

25 得られた繊維を用いて、強伸度、難燃性、光沢、透明性、耐失透性、コールドセット性、カール保持力、アイロンセット性を評価した結果を表 3 に示す。

## 産業上の利用可能性

本発明によると、通常のポリエステル繊維の耐熱性、強伸度など繊維物性を維持し、難燃性、セット性、耐ドリップ性、透明性、耐失透性に優れ、繊維の艶がコントロールされたポリエステル系繊維およびそれを用いた人工毛髪が得られる。

5

10

15

20

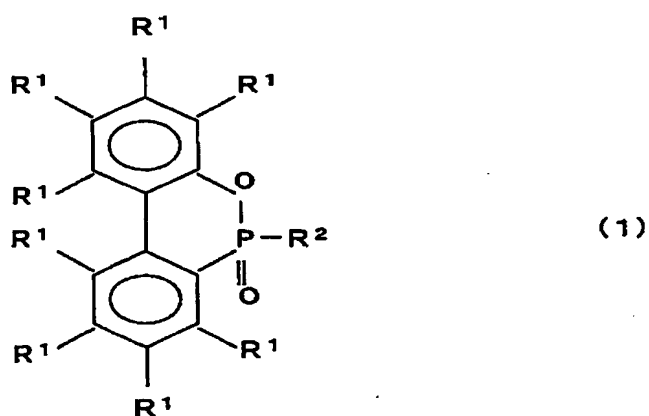
25

## 請求の範囲

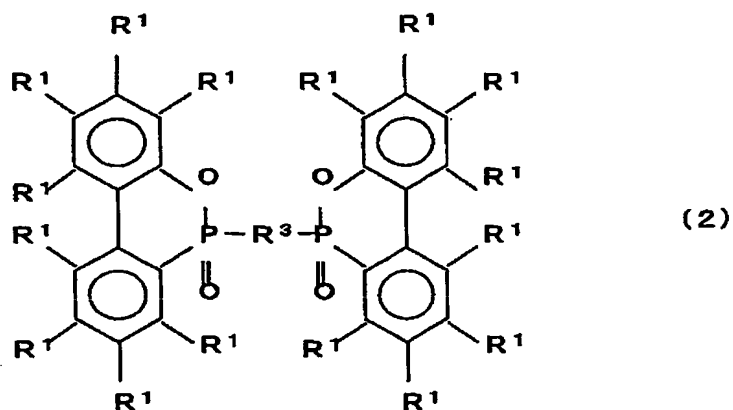
1. ポリアルキレンテレフタレートおよびポリアルキレンテレフタレートを主体とした共重合ポリエステルの1種以上からなるポリエステル(A) 100重量部および、有機環状リン化合物および／またはリン酸エステルアミド化合物(B) 2～20重量部を溶融混練して得られる組成物から形成された難燃性ポリエステル系人工毛髪用繊維。

2. (A)成分が、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレートよりなる群から選ばれた少なくとも1種のポリマーである請求項1記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪用繊維。

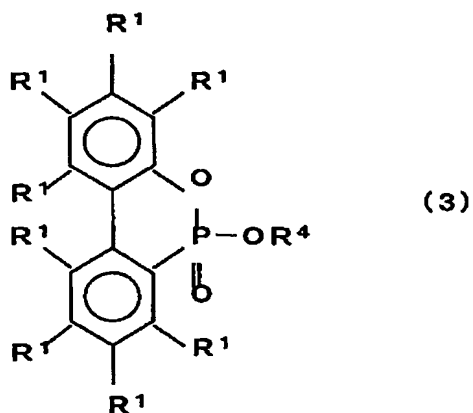
3. (B)成分が、一般式(1)～(9)：



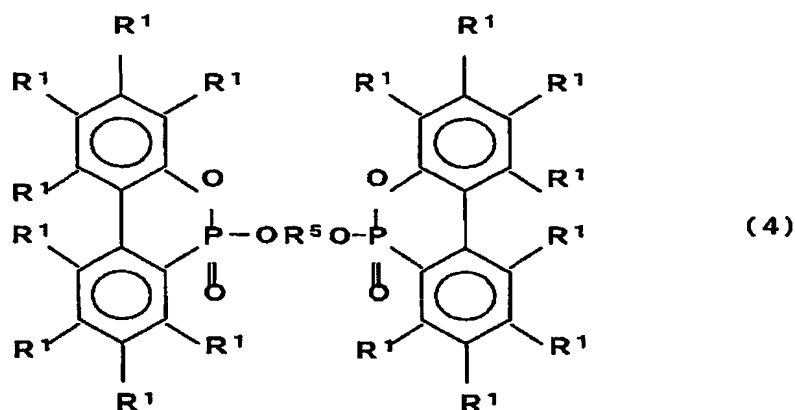
(式中、R1は水素原子、直鎖または分岐を有するアルキル基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよく、R2は水素原子、直鎖または分岐を有するアルキル基、直鎖または分岐を有するヒドロキシアルキル基、シクロアルキル基、置換または非置換のアリール基、置換または非置換のアラルキル基を示す)



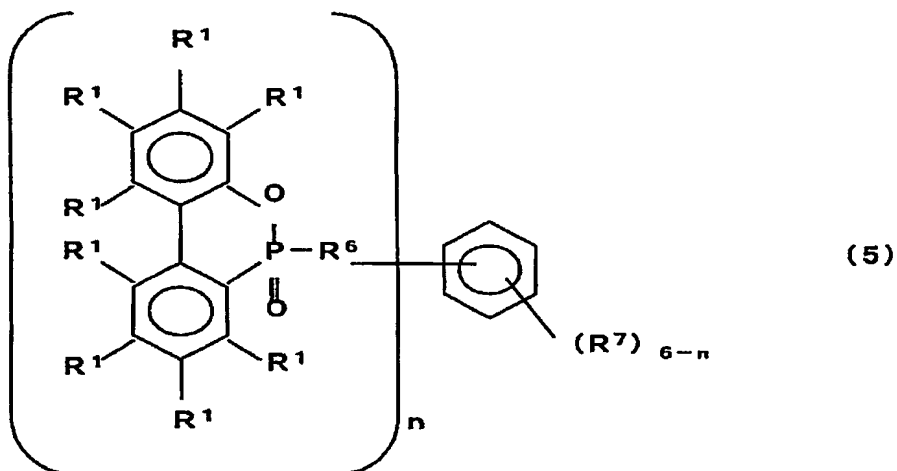
(式中、R<sup>1</sup>は水素原子、直鎖または分岐を有するアルキル基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよく、R<sup>3</sup>は2価の直鎖または分岐を有するアルキレン基、直鎖または分岐を有するヒドロキシアルキル基、シクロアルキレン基、主鎖中にエーテル酸素を有するアルキレン基、置換または非置換のアリール基、置換または非置換のアラルキル基、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ ーキシリレン基、置換 $\alpha$ 、 $\alpha'$ ーキシリレン基、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ ーメタキシリレン基、置換 $\alpha$ 、 $\alpha'$ ーキシリレン基を示す)



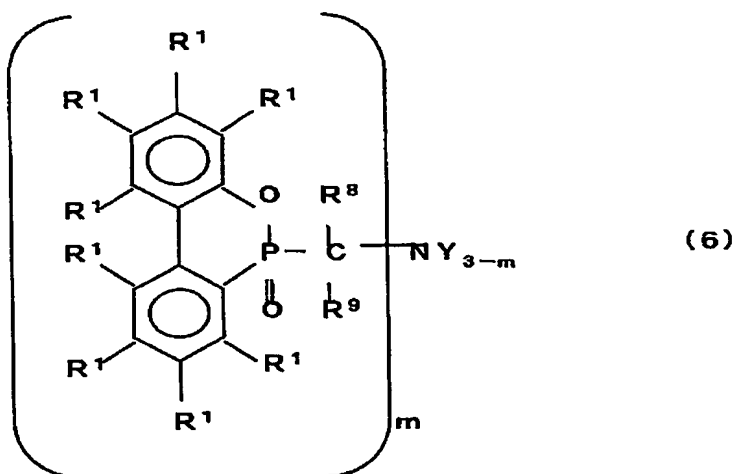
- 10 (式中、R<sup>1</sup>は水素原子、直鎖または分岐を有するアルキル基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよく、R<sup>4</sup>は水素原子、直鎖または分岐を有するアルキル基、シクロアルキル基、置換または非置換のアリール基、置換または非置換のアラルキル基を示す)



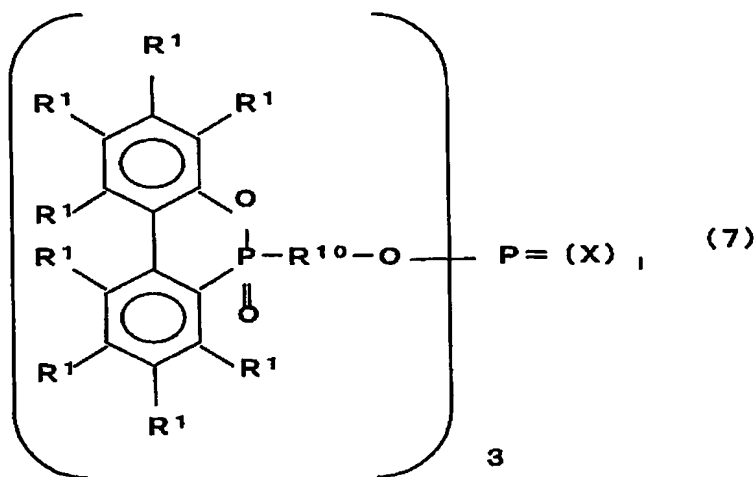
- (式中、R 1 は水素原子、直鎖または分岐を有するアルキル基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよく、R 5 は 2 価の直鎖または分岐を有するアルキレン基、シクロアルキレン基、主鎖中にエーテル酸素を有するアルキレン基、置換または非置換のアリール基、置換または非置換のアラルキル基、 $\alpha$ 、 $\alpha'$  -キシリレン基、置換- $\alpha$ 、 $\alpha'$  -キシリレン基、 $\alpha$ 、 $\alpha'$  -メタキシリレン基、置換- $\alpha$ 、 $\alpha'$  -キシリレン基を示す)



- (式中、R 1 は水素原子、直鎖または分岐を有するアルキル基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよく、R 6 は 2 価の直鎖または分岐を有するアルキレン基、シクロアルキレン基、R 7 は水素原子、直鎖または分岐を有するアルキル基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよく、n は 1 ~ 6 を示す)

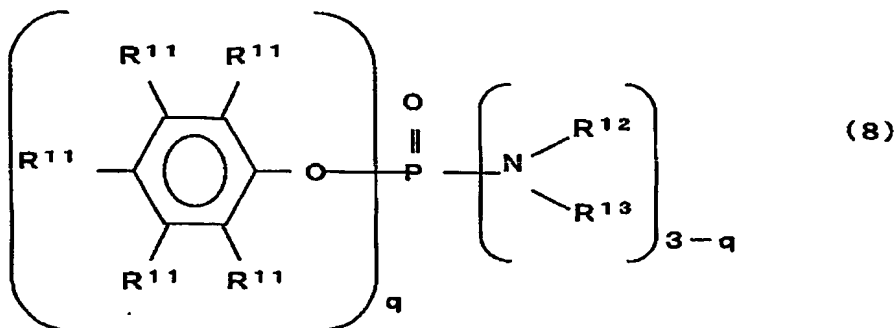


- (式中、R<sup>1</sup>は水素原子、直鎖または分岐を有するアルキル基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよく、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>は水素原子、直鎖または分岐を有するアルキル基、シクロアルキル基、Yは水素原子、直鎖または分岐を有するアルキル基、シクロアルキル基、置換または非置換のアリール基、置換または非置換のアラルキル基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよく、mは1～3を示す)
- 5

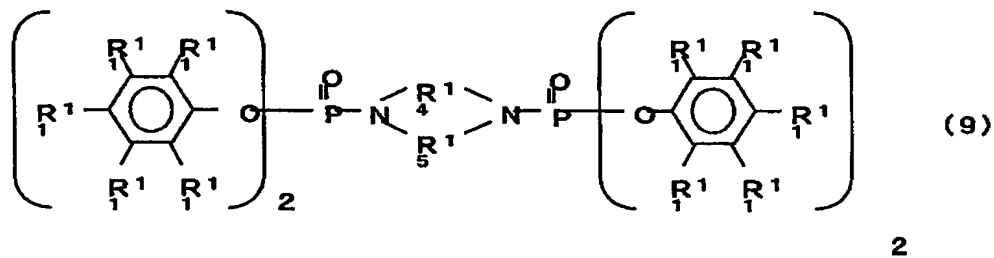


- (式中、R<sup>1</sup>は水素原子、直鎖または分岐を有するアルキル基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよく、R<sup>10</sup>は2価の直鎖または分岐を有するアルキレン基、直鎖または分岐を有するヒドロキシアルキル基、シクロアルキレン基、主鎖中にエーテル酸素を有するアルキレン基、置換または非置
- 10

換のアリール基、置換または非置換のアラルキル基、Xは酸素原子または硫黄原子、1は0または1を示す)



- (式中、R<sup>11</sup>は水素原子、直鎖または分岐を有するアルキル基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよく、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>は水素原子、直鎖または分岐を有するアルキル基、直鎖または分岐を有するヒドロキシアルキル基、シクロアルキル基、置換または非置換のアリール基、置換または非置換のアラルキル基、qは1または2を示す)



- 10 (式中、R<sup>11</sup>は水素原子、直鎖または分岐を有するアルキル基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよく、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>は2価の直鎖または分岐を有するアルキレン基、直鎖または分岐を有するヒドロキシアルキル基、シクロアルキレン基、主鎖中にエーテル酸素を有するアルキレン基、置換または非置換のアリール基、置換または非置換のアラルキル基を示す) で表わされる有機環状リン化合物および／またはリン酸エステルアミド化合物である請求項1または2のいずれかに記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪用繊維。

4. (A) および (B) 成分からなる組成物に、さらに有機微粒子 (C) および／または無機微粒子 (D) が混合された、繊維表面に微細な突起を有する請求項1～3のいずれかに記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪用繊維。



5. (C) 成分が、ポリアリレート、ポリアミド、フッ素樹脂、シリコン樹脂、架橋アクリル樹脂、架橋ポリスチレンよりなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項4記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪用繊維。

6. (D) 成分が、炭酸カルシウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、タルク、カオリン、モンモリロナイト、ベントナイト、マイカよりなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項4記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪用繊維。

7. 前記難燃性ポリエステル系繊維が、非捲縮生糸状である請求項1～6のいずれかに記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪用繊維。

10 8. 前記難燃性ポリエステル系繊維が、原着されている請求項1～7のいずれかに記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪用繊維。

9. 単繊維繊度が5～100 d t e xである請求項1～8のいずれかに記載の難燃性ポリエステル系繊維。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012039

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>7</sup> D01F6/92, A41D3/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> D01F6/92, A41D3/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 63-185992 A (Nippon Ester Kabushiki Kaisha), 01 August, 1988 (01.08.88), Page 4, referential examples 1 to 3 (Family: none)	1-3, 7-9 4-6
X A	JP 53-56250 A (Toyobo Co., Ltd.), 22 May, 1978 (22.05.78), Page 5, examples 7 to 10, page 6, table 3 (Family: none)	1-3, 7-9 4-6
X A	JP 54-43546 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 20 December, 1979 (20.12.79), Full text (Family: none)	1-3, 7-9 4-6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 November, 2004 (16.11.04)		Date of mailing of the international search report 07 December, 2004 (07.12.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/012039

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2003/008679 A1 (Kaneka Corp.), 30 January, 2003 (30.01.03), Claims (Family: none)	1-9
A	JP 3175222 B2 (Toray Industries, Inc.), 06 April, 2001 (06.04.01), Claims (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int.Cl<sup>7</sup> D01F6/92 A41D3/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int.Cl<sup>7</sup> D01F6/92 A41D3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 63-185992 A (日本エステル株式会社), 1988.08.01, 第4頁参考例1-3 (ファミリーなし)	1-3, 7-9
A		4-6
X	J P 53-56250 A (東洋紡績株式会社), 1978.05.22, 第5頁実施例7-10, 第6頁第3表 (ファミリーなし)	1-3, 7-9
A		4-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.11.2004

国際調査報告の発送日

07.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

澤村 茂実

4S

9158

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 54-43546 A (三菱レイヨン株式会社), 1979. 12. 20, 全文参照 (ファミリーなし)	1-3, 7-9
A		4-6
A	WO 2003/008679 A1 (鐘淵化学工業株式会社), 2003. 01. 30, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 3175222 B2 (東レ株式会社), 2001. 04. 06, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9